

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-265503

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl. G01N 27/06

(21)Application number : 05-285357

(71)Applicant : HUGHES AIRCRAFT CO

(22)Date of filing : 15.11.1993

(72)Inventor : YAMAGISHI FREDERICK G

(30)Priority

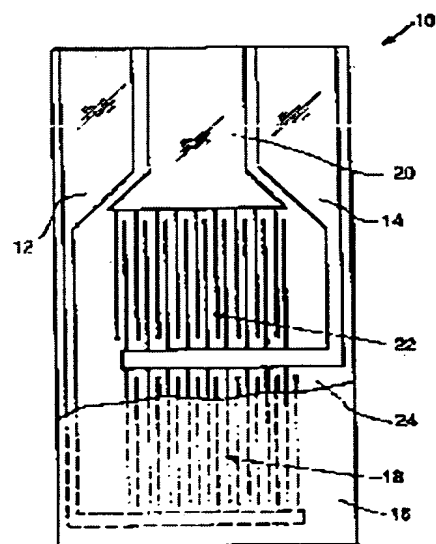
Priority number : 92 976074 Priority date : 13.11.1992 Priority country : US

(54) ELECTRONIC SENSOR FOR ALCOHOL CONTENT IN FUEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an alcohol sensor capable of detecting the content of alcohol (for example, methanol or ethanol) in a nonaqueous liquid as gasoline.

CONSTITUTION: This sensor has at least two conductive electrodes 12, 14 dipped in a mixture containing liquefied carbon hydroxide and alcohol and supported on a base, and a conductive polymer coating 16 for short-circuiting the two electrodes 12, 13, and the resistance of the conductive polymer coating 16 is changed as the function of alcohol concentration. As the conductive polymer, polythiophene such as 3-alkyl substituted polythiophene is used. The electric resistance between the two electrodes 12, 14 is changed as the function of alcohol concentration of a liquid making contact with the conductive polymer coating 16. The electrodes 12, 14 are formed in cross finger form, and a third electrode 20 is used for ensuring the temperature.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.11.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 13.12.1994

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-265503

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 1 N 27/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7414-2J

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-285357

(22)出願日 平成5年(1993)11月15日

(31)優先権主張番号 9 7 6 0 7 4

(32)優先日 1992年11月13日

(33)優先権主張国 米国(U S)

(71)出願人 390039147

ヒューズ・エアクラフト・カンパニー

HUGHES AIRCRAFT COM
PANY

アメリカ合衆国, カリフォルニア州

90045-0066, ロサンゼルス, ヒューズ・

テラス 7200

(72)発明者 フレデリック・ジー・ヤマギシ

アメリカ合衆国, カリフォルニア州

91320, ニューベリー・パーク, メサ・ア

ベニュー 247

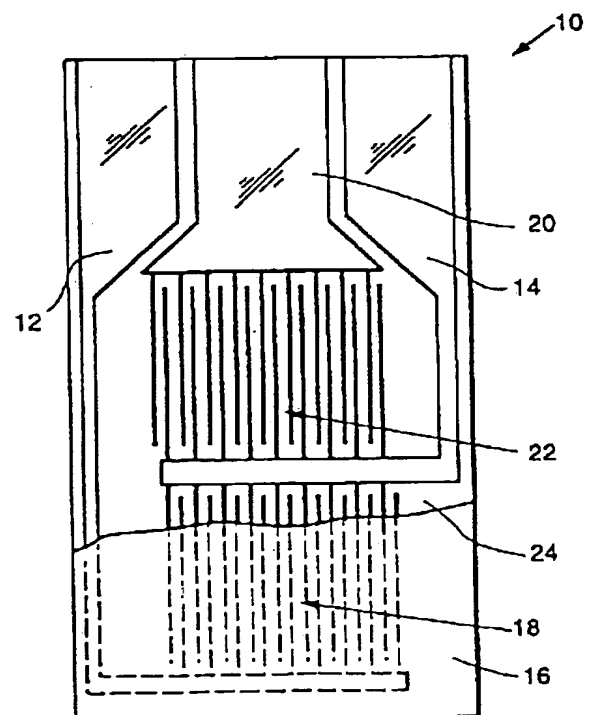
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 燃料中のアルコール含有量のための電子センサ

(57)【要約】

【目的】 本発明は、ガソリンのような非水性の液体中のアルコール（例えばメタノールまたはエタノール）の含有量を検出することのできるアルコールセンサを得ることを目的とする。

【構成】 液体の水酸化炭素およびアルコールを含む混合物中に浸漬され、基体上に支持された少なくとも2つの導電性電極12、14と、それら2つの電極12、14を短絡させる導電性ポリマー被覆16とを具備しており、その導電性ポリマー被覆の抵抗がアルコール濃度の関数として変化することを特徴とする。導電性ポリマーは3-アルキル置換されたポリチオフェン等のポリチオフェンが使用される。2つの電極12、14間の電気抵抗は導電性ポリマー被覆16に接触する液体のアルコールの濃度の関数として変化する。電極12、14は図示のように交差指状に構成されており、温度保障のために第3の電極20が使用される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体の水酸化炭素およびアルコールを含む混合物のアルコール濃度を測定する電子センサにおいて、

(a) 基体上に支持された少なくとも2つの導電性電極と、

(b) 前記少なくとも2つの電極を短絡させ、前記アルコール濃度の関数として変化する抵抗を有する導電性ポリマー被覆とを具備していることを特徴とする電子センサ。

【請求項2】 前記アルコールはメタノールおよびエタノールからなる群から選択される請求項1記載の電子センサ。

【請求項3】 前記導電性ポリマーはポリ(3-アルキルチオフェン)およびポリ(チオフェン)からなる群から選択される請求項1記載の電子センサ。

【請求項4】 前記アルキル群は1乃至8個の炭素原子を有している請求項3記載の電子センサ。

【請求項5】 前記アルキル群は1乃至4個の炭素原子を有している請求項4記載の電子センサ。

【請求項6】 温度補償用の3つの電極を具備し、前記電極のうちの2つがアルコール濃度を測定する分析領域を形成し、前記電極のうちの1つが共通電極を構成し、第3の電極が前記共通電極と共に温度を補償する基準領域を形成する請求項1記載の電子センサ。

【請求項7】 不浸透性材料が前記混合物から前記基準領域を保護している請求項6記載の電子センサ。

【請求項8】 前記不浸透性材料は二酸化シリコン、窒化シリコン、ポリ(メチルメタクリレート)、およびポリ(スチレン)からなる群から選択される請求項7記載の電子センサ。

【請求項9】 液体の水酸化炭素を含む混合物中のアルコール濃度を測定する方法において、

(a) 基体上に支持された2以上の導電性電極と、それら2以上の電極を短絡させ、アルコール濃度の関数として変化する抵抗を有する導電性ポリマー被覆とを具備している電子センサを設け、

(b) 抵抗の関数である信号を生成するために前記混合物に前記電子センサを露出し、

(c) 前記導電性ポリマーの抵抗および前記アルコールの濃度に関する予め定められたデータと前記信号を比較することによって前記濃度を決定するステップを含む方法。

【請求項10】 前記導電性ポリマーはポリ(アルキルチオフェン)からなる群から選択され、前記アルキル群は1乃至4個の炭素原子およびポリ(チオフェン)を含み、導電性ポリマーが前記基体上に電気化学的に付着された薄膜として形成される請求項9記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】 本発明は一般に自動車用のアルコールベース燃料に関し、特にこのような燃料のアルコール含有量を決定するセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車の排気ガスに関する問題に対応するために、種々の代替え燃料が提案されている。その中にアルコールベース燃料の使用がある。いくつかの提案において燃料としてメタノールまたはエタノールだけが述べられているが、別の提案では通常のガソリンとメタノールまたはエタノールの混合物が示唆されている。

【0003】 この明細書の作成時には、どのタイプの代替燃料が現在の“ガソリン”燃焼自動車の将来的な動作に要求されるかに関して規制者のグループにより何も定められていない。しかしながら、カリフォルニア州では1994年に販売される新しい自動車はあるタイプの代替燃料で走行する能力を有していなければならないことが要求される。この代替燃料がガソリン中のメタノール(またはエタノール)であると決定された場合、その州で販売された全ての自動車にとってアルコール含有量を実時間で測定するセンサが必要である。エンジンの滑らかな動作は燃料のアルコール含有量によって強く影響を与えられる適切な空気:燃料比に依存しているため、このタイプのセンサは特に重要である。さらに、アルコールの濃度はある領域から別のものに、また燃料中のアルコール成分の蒸発から変化すると予測できる。結果的にこれらの調整のために数百万個の装置が設置されなければならないため、これらのセンサの寸法、重量および費用は自動車製造業者の主要な問題である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 現在アルコール含有量を測定するために使用されている従来技術のセンサは、既に開発された技術の装置であると考えられている。センサはフロースルーキャパシタの誘電性媒体として代替燃料を使用し、アルコール含有量の関数として誘電定数の変化を測定する。この装置は比較的大型で、製造に費用がかかる。導電性ポリマーを使用するセンサは文献においてよく知られており、メタノールを検出するセンサを含む。例えば、文献(P. N. パートレット氏他“Conducting Polymer Gas Sensor” Sensors and Actuators, Vol.20, 287乃至292頁, 1989年)を参照されたい。しかしながら、センサは蒸気状態でのアルコールの検出を含む。水性環境中で動作する導電性ポリマーセンサの例があるが、これらのセンサはアルコール以外の粒子を感知する。要求されているのは、非水性の液体環境においてアルコール(例えばメタノールまたはエタノール)を検出するアルコールセンサである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、ガソリン中のアルコールの濃度を測定するアクティブ材料として導電性ポリマーに基づいた新しいセンサが提供される。

3

本発明で開示された装置は、燃料のアルコール含有量を測定する電子的な方法を提供する。この情報は空気：燃料比を直接調節するためにエンジンに送られ、これはエンジンの滑らかな動作のためにこれらの代替燃料システムにおいて重要である。

【0006】本発明のセンサは、代替燃料にさらされる導電性ポリマーおよび導電性ポリマーによって短絡させられる少なくとも2つの感知電極を含む。感知電極は、交差指状に配列され、導電性ポリマーによって被覆されていることが非常に便利である。ある導電性ポリマーは抵抗が例えばメタノールのようなアルコールの濃度の関数として変化することが認められている。

【0007】代替燃料の抵抗はアルコール濃度に関連しているため、この情報は空気：燃料比において必要な調節を行うことができるマイクロプロセッサによって処理されることができる。

【0008】本発明の装置は従来技術の誘電体ベースのセンサより著しく小型で、安価であり、迅速な応答時間により正確さおよび精度(±0.5%要求される)を依然として保持する。それは小型のねじ取付け構造(例えば外観がスパークプラグに類似している)として構成されることができ、注入システムの直前において燃料路中に容易に直接取付けられることができる。

【0009】

【実施例】図1を参照すると、本発明のセンサ10は導電性ポリマーの薄膜16で被覆された金の交差指状に配置された電極12, 14を備えたパターン化された小さい市販のマイクロセンサ電極を使用した簡単なものである(ポリマー被覆は図1において下に位置した電極を示すために一部が切取られている)。第1の電極12は分析電極と呼び、第2の電極14は共通電極と呼ぶ。

【0010】電極12, 14は、図1に示されたように交差指状に配列されることができ、導電性ポリマー被覆16が2つの電極を短絡させる限りある別の構造で配列されてもよい。図1に示されているような2つの交差指状に配置された電極12, 14の使用は分析領域18を提供する。アルコール含有燃料は、導電性ポリマーと相互作用してその導電度を変化し、この導電度は以下さらに詳細に説明されるようにアルコール濃度の関数である。

【0011】導電性ポリマーの電気的な変調は温度に感応し、高温におけるセンサの動作を補償する手段を設けることが望ましい。これを達成する1つの方法は第3の基準電極20を設けることである。この基準電極20は、基準領域22を提供するために共通電極14と交差指状に配置される。導電性ポリマー16により被覆された基準領域は、さらに基準領域22におけるアルコール含有燃料の電極14, 20との相互作用を阻止するために不浸透性材料(示されていない)で被覆されている。適切な不浸透性材料の例として、二酸化シリコン、窒化シリコン、ポリ(メチルメタクリレート)およびポリ(スチレン)が含

4

まれる。両電極領域18および22は同じ温度にさらされるが、分析領域18だけがアルコール含有混合物に反応する。

【0012】構造全体は絶縁基体24上に支持されている。適切な基体の例はアルミナおよびシリカを含む。

【0013】本発明において実際に使用される導電性ポリマーは、3-アルキル置換されたポリチオフェンであることが好ましい。ポリピロロールの導電性はメタノールの存在による影響を受けないことが認められているが、ポリチオフェンのような別の導電性ポリマーもまたこの適用において有効である。ポリ(3-メチルチオフェン)の導電度はヘキサン中のメタノールの濃度を変化することによって変調される(ガソリンの代りに使用される水酸化炭素溶媒も同様である)。0%メタノールから100%メタノールへの導電度の変化は、図2に示されたように室温で約9.5の係数だけ変化する。

【0014】ポリ(3-メチルチオフェン)の他に、別のアルキル置換されたポリチオフェンは類似の効果を示す。別のアルキル置換されたものの例は、ブチル、ヘキシルおよびオクチルを含む。長い鎖のアルキル群の利点は、アルキルの鎖が長くなるほど結果的なポリマーがもっと溶けるようになることであり、これはポリマーの薄膜を鋳造するときには有効である。結果的に、アルキル群中の炭素原子数は0乃至8個である。しかしながら、長い鎖のアルキル群は燃料中でポリマーを可溶性にする。したがって、アルキル群中の炭素原子の数は0乃至4個があることが好ましい。

【0015】これらの付着された薄膜は絶縁体であり、導電状態にそれらを変換するために外部的に“ドーブ”(通常は酸化)されなければならない。しかしながら、鋳造薄膜の接着は実際の適用に不十分であることが認められている。さらに、処理能力のこの利点は、導電性ポリマーが測定媒体において少し可溶性である場合には長期間の動作に対して欠点になる。導電性ポリマーの薄膜を電気化学的に付着することは結果的にかなり強い接着力を持つ均一な薄膜を生じさせる。この付着方法の別の利点は、導電性材料が直接的に得られるように結果的なポリマー薄膜が元の位置で酸化され、余分なドーブステップが除去されることである。電気化学付着は特にポリ(チオフェン)およびポリ(3-アルキルチオフェン)の低アルキル形態の薄膜を処理するのに好ましい。このような電気化学付着は技術的に良く知られており、上記の薄膜を処理するただ1つの方法である。

【0016】アルコール含有燃料中のアルコールの濃度を決定するために、2つの電極12, 14間の導電度は通常の手段によって測定され、本発明の一部分をなさない。結果的な信号はさらにアルコール濃度を決定し、その後空気：燃料比を適切に調節するために処理される。

【0017】温度補償システムにおいて、2つの分析電極12, 14間および2つの基準電極14, 20間の導電度が決

5

定される。この測定は再度通常の手段によって達成され、本発明の一部分をなさない。上記のような結果的な信号はさらにアルコール濃度を決定し、その後空気：燃料比を適切に調節するために処理される。

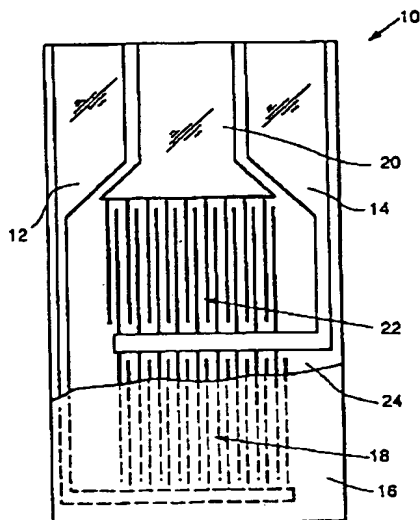
【0018】いずれの場合にも結果的な信号のさらに別の処理は、アルコール濃度の関数として抵抗値の前に蓄積されたデータと信号を比較するエンジン制御モジュールによって行われる。このような信号処理技術は良く知られており、本発明の一部分をなさない。

【0019】本発明のセンサ10は、従来技術の誘電体ベースのセンサよりもはるかに小さく、かなり安価であり、しかも依然として迅速な応答時間で正確さおよび精度（要求される $\pm 0.5\%$ ）を保持することができる。センサ10は小さいねじ取り付け構造（例えば外観がスパークプラグに類似している）として構成され、注入システムの直前において燃料路中に容易に直接取り付けられることができる。

【0020】例

3-メチルチオフェンを含む溶液（アルドリッチケミカル社、 $0.2M$ ）およびニトロベンゼン中の乾燥したテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート（アルファプロダクツ社、 $0.02M$ ）は、アイスバス中でほぼ $5^{\circ}C$ に冷却された電気化学合成セルに付加された。交差指状に配置されたマイクロセンサ電極（アレジ社、ABTECH）はこの溶液中に浸漬された。電極はdc電源に接続

【図1】



6

された。電気化学付着は、3分間 $19.8mA/cm^2$ （ $3.0Vdc$ 、 $8.3mA$ ）の電流密度で実行された。その後電流は取除かれ、センサは清浄なニトロベンゼンおよびヘキサンによりリンスされ、空気乾燥された。導電度測定値は、ヘキサン中に適切な濃度のメタノールを含む液体にそれを浸漬し、抵抗（トリプレット社、モデル630-PLマルチメータ）を測定することによって乾燥されたセンサで採取された。結果は図2に示されており、メタノール濃度が増加すると、抵抗が減少することが示されている。このような校正データは、エンジン制御モジュールに蓄積されることができる。

【0021】以上、燃料のアルコール含有量を測定する電子センサが説明されてきた。当業者は、明瞭な性質の種々の変化および修正が行われ、このような変化および修正は全て添付された特許請求の範囲によって限定される本発明の技術的範囲内にあることを理解するであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の交差指状に配置されたセンサの平面図。

【図2】ヘキサン中のメタノール濃度の関数として図1のセンサ上に電気化学的に付着されたポリ（3-メチルチオフェン）の測定された抵抗を抵抗および濃度の座標で示したグラフ。

【図2】

